

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-163971
 (43)Date of publication of application : 19.06.2001

✓ (51)Int.Cl.

C08G 73/02
 C07C227/10
 C07C229/16

(21)Application number : 11-352920

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 13.12.1999

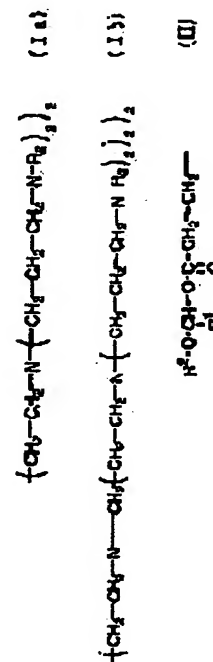
(72)Inventor : SADAYORI NAOKI
 MOCHIZUKI SHU
 YOSHIOKA MASAHIRO

(54) ALKOXYMETHYL ESTER DENDRIMER AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel acid-sensitive polymer.

SOLUTION: An alkoxyethyl ester dendrimer represented by formula Ia: $-(CH_2-CH_2-N-(CH_2-CH_2-CH_2-N-R_2)_2)_2$ or by formula Ib: $-(CH_2-CH_2-N-CH_2-(CH_2-CH_2-N-(CH_2-CH_2-CH_2-N-R_2)_2)_2)_2$ (wherein R is $R_2-O-CH(R_1)-O-C(=O)-CH_2-CH_2-$) and its production method are provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-163971

(P2001-163971A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 73/02		C 0 8 G 73/02	4 H 0 0 6
C 0 7 C 227/10		C 0 7 C 227/10	4 J 0 4 3
229/16		229/16	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-352920	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年12月13日 (1999.12.13)	(72) 発明者	貞頼 直樹 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72) 発明者	望月 周 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74) 代理人	100085202 弁理士 森岡 博

最終頁に続く

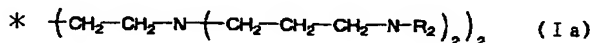
(54) 【発明の名称】 (アルコキシメチル) エステルデンドリマーおよびその製造法

(57) 【要約】

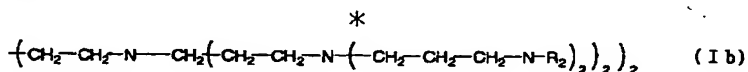
【課題】 新規な酸感受性ポリマーを得る。

【解決手段】 下式一般式(1)

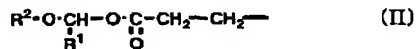
【化1】



又は、



(式中、Rは



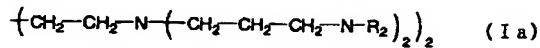
を意味する。) で表される(アルコキシメチル)エステル
デンドリマー及びその製造法。

1

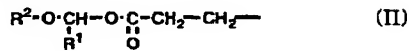
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式：

【化1】



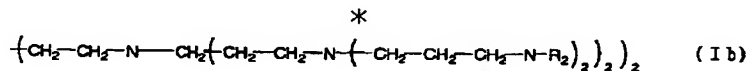
(式中、Rは、



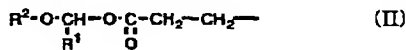
を意味し、R¹ 及びR² は各々別個に炭素数1～6の直鎖若しくは分岐を有するアルキル、又は炭素数3～8の脂環式アルキルを示す。またR₁ 及びR₂ は連絡して環を形成してもよい。)で表される(アルコキシメチル)エステル dendrimer。

【請求項2】 下式：

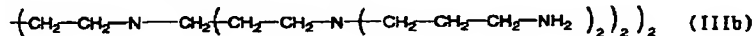
【化2】



(式中、Rは

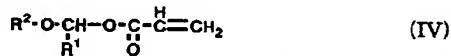


を意味し、R¹ 及びR² は各々別個に炭素数1～6の直鎖若しくは分岐を有するアルキル、又は炭素数3～8の※



で表される多官能アミン化合物と下式：

【化6】

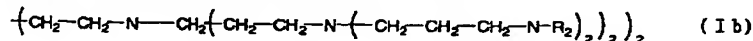


(R¹ 及びR² は各々別個に炭素数1～6の直鎖若しくは分岐を有するアルキル、又は炭素数3～8の脂環式アルキルを示す。またR₁ 及びR₂ は連絡して環を形成してもよい。)で表されるアクリル酸(アルコキシメチル)エステル誘導体を、有機溶剤中にて触媒の存在下あるいは非存在下で反応させることを特徴とする請求項3の(アルコキシメチル)エステル dendrimerの製造法。

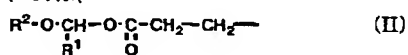
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】本発明は新規な(アルコキシメチル)エステル dendrimerに関する。本発明の高分子化合物は酸感受性高分子であり、例えば、光酸発生剤と組み合わせ★

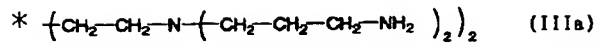


(式中、Rは、



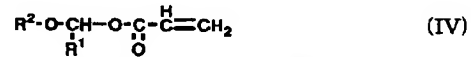
を意味し、R¹ 及びR² は各々別個に炭素数1～6の直鎖若しくは分岐を有するアルキル、又は炭素数3～8の

2



で表される多官能アミン化合物と下式：

【化3】



(R¹ 及びR² は各々別個に炭素数1～6の直鎖若しくは分岐を有するアルキル、又は炭素数3～8の脂環式アルキルを示す。またR₁ 及びR₂ は連絡して環を形成してもよい。)で表されるアクリル酸(アルコキシメチル)エステル誘導体を、有機溶剤中にて触媒の存在下あるいは非存在下で反応させることを特徴とする請求項1の(アルコキシメチル)エステル dendrimerの製造法。

【請求項3】 下式：

【化4】

*

※脂環式アルキルを示す。またR₁ 及びR₂ は連絡して環を形成してもよい。)で表される(アルコキシメチル)エステル dendrimer。

【請求項4】 下式：

【化5】

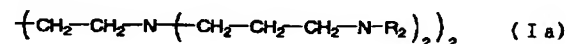
★レジスト感光剤として用いられる。

【0002】従来、酸感受性高分子としては、直鎖状の(アルコキシメチル)アクリル酸ポリマーが知られている。しかしながら、かかるポリマーは、分子鎖の絡み合いがあり現像処理などを経た画像の解像度が制限される場合がある。そこで、本発明者らは新たな酸感受性ポリマーを得べく検討した。その結果、高度に分岐した三次元構造を有するポリマーである dendrimerの末端を機能性低分子で修飾することにより、前記課題を解決しようとの知見を得て本発明を完成した。

【0003】

【発明の概要】即ち、本発明は、下式：

【化7】

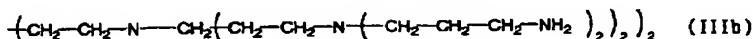


又は、

脂環式アルキルを示す。またR₁ 及びR₂ は連絡して環を形成してもよい。)で表される(アルコキシメチル)エステル dendrimerに関する。R¹、R² が炭素数1～6直鎖又は分岐のアルキルのある場合としては、例えばメチル、エチル、イソブチル、t-ブチル、1-オクチルなどが挙げられる。また、R¹、R² が脂環式アルキ

ルである場合としては、シクロベンチル、シクロヘキシルなどの炭素数3～8の脂環式アルキルが挙げられる。また、 R^1 、 R^2 が連結して環を形成する場合としては2-テトラヒドロフラン、2-テトラヒドロピラニルが挙げられる。

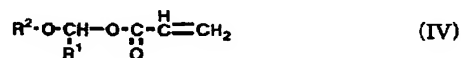
* 又は、



で表される多官能アミン化合物と下式：

【0005】

【化9】



(R^1 及び R^2 は前記に同じ)で表されるアクリル酸(アルコキシメチル)エステル誘導体を、有機溶剤中にて触媒の存在下あるいは非存在下で反応させることを特徴とする(アルコキシメチル)エステル dendrimer の製法に関するものである。

【0006】このようにして得られた(アルコキシメチル) dendrimer は酸感受性分子である。すなわち、dendrimer の末端に導入された(アルコキシメチル)エステル誘導体が酸触媒によってエステル部分の分解を生じ、カルボン酸官能基を生成する。また、本発明のポリマーは、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer を基本骨格とし、これにアクリル酸(アルコキシメチル)エステルが結合しているため分子鎖の絡み合いが少ないと推定される。

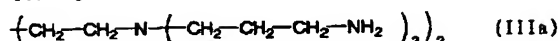
【0007】

【発明の詳細な開示】本発明の(アルコキシメチル)エステル dendrimer は、多官能性アミン化合物をコアとする。かかるコアとしては、ポリプロピレンイミン dendrimer-DAB-Am-4、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer 第1世代 (Poly(propyleneimine) Dendrimer, Generation 1.0) (式(IIIa))、DAB-Am-8、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer 第2世代 (Poly(propyleneimine) Dendrimer, Generation 2.0) (式(IIIb)) (いずれも DSM 社製)などを用いることができる。これらの化合物はエチレンジアミンとアクリロニトリルを出発原料として合成することもできる。

【0008】多官能性アミン化合物であるポリ(プロピレンイミン) dendrimer の末端は、アルコキシメチル基を有するアクリル酸エステル誘導体により修飾する。かかるアクリル酸(アルコキシメチル)エステル誘導体としては、例えばアクリル酸(1-エトキシエチル)、アクリル酸(2-テトラヒドロフラン)、アクリル酸(2-テトラヒドロピラニル)、アクリル酸(1-イソブチロキシエチル)、アクリル酸(1-(*t*-ブトキシ)エチル)、アクリル酸(1-シクロベンチロキシエチル)、アクリル酸(1-シクロヘキシルオキシエチル)などのアクリレートが挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上を混合して用いてよい。

* 【0004】また、本発明は、下式：

【化8】



【0009】本発明の(アルコキシメチル)エステル dendrimer は、多官能性アミン化合物とアクリル酸(アルコキシメチル)エステル誘導体を有機溶剤中で反応させることにより得られる。アクリル酸(アルコキシメチル)エステル誘導体の使用量は多官能性アミン化合物またはポリ(プロピレンイミン) dendrimer 1モルに対して、DAB-Am-8の場合は16～80モル、好ましくは16～20モル、DAB-Am-4の場合は8～40モル、好ましくは8～10モル、またはアミノ基に対して2～10当量、好ましくは2～2.5当量 (Am-8、Am-4のいずれに対しても)である。

【0010】反応溶媒は、前記化合物の溶媒として従来公知のものがいずれも用いられよい。具体的にはテトラクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0011】反応温度は、-50～150℃、好ましくは25℃～80℃である。反応温度が-50℃未満であると反応速度が著しく低下し好ましくない。また、150℃を越える反応温度では、多官能性アミン化合物や(アルコキシメチル)アクリル酸エステル誘導体の安定性の点で好ましくない。

【0012】反応時間は2～200時間、好ましくは、48～100時間である。これより反応時間が短いと反応が完全に進行せず好ましくない。

【0013】反応終了後は溶剤を濃縮して除去することにより、目的とする(アルコキシメチル)エステル dendrimer を得ることができる。また、ヘキサン、トルエンなどの貧溶媒を加えて加熱し、上澄みを除去することにより精製してもよい。

【0014】

【実施例】本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。合成はすべて窒素気流下で行った。なお、得られた(アルコキシメチル)エステル dendrimer の特性は以下のようにして測定した。

50 【0015】¹H NMR

JNM-LA300 (日本電子(株)製)を用いて測定した。

IR

FT/IR-230 (日本分光(株)製)を用いて測定した。

【0016】〔実施例1〕 第1世代(1-エトキシエチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 ml の反応容器に、アクリル酸(1-エトキシエチル) (0.88 mmol, 126.9 mg)、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer-DAB-Am-4 (0.10 mmol, 31.6 mg) をとり、ジクロロメタン 1 ml を加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率93%。¹H NMRにより2.38, 2.70 (m, 32H, -N-CH₂-CH₂-C=O) にピークの生成が、またIRにより、1730.8 cm⁻¹ (C=O) の特性吸収が観測された。

【0017】〔実施例2〕 第2世代(2-テトラヒドロピラニル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 ml の反応容器に、アクリル酸(2-テトラヒドロピラニル) (0.88 mmol, 137.4 mg)、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer-DAB-Am-4 (0.10 mmol, 31.6 mg) をとり、ジクロロメタン 1 ml を加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率98%。¹H NMRにより2.42, 2.73 (m, 32H, -N-CH₂-CH₂-C=O) にピークの生成が、またIRにより、1731.8 cm⁻¹ (C=O) の特性吸収が観測された。

【0018】〔実施例3〕 第2世代(1-イソブチロキシエチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 ml の反応容器に、アクリル酸(1-イソブチロキシエチル) (0.88 mmol, 151.6 mg)、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer-DAB-Am-4 (0.10 mmol, 31.6 mg) をとり、ジクロロメタン 1 ml を加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率95%。¹H NMRにより2.38, 2.70 (m, 32H, -N-CH₂-CH₂-C=O) にピークの生成が、またIRにより、1730.8 cm⁻¹ (C=O) の特性吸収が観測された。

【0019】〔実施例4〕 第2世代(1-(t-ブトキシ)エチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 ml の反応容器に、アクリル酸(1-(t-ブトキシ)エチル) (0.88 mmol, 151.6 mg)、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer-DAB-Am-4

(0.10 mmol, 31.6 mg) をとり、ジクロロメタン 1 ml を加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率95%。¹H NMRにより2.34, 2.68 (m, 32H, -N-CH₂-CH₂-C=O) にピークの生成が、またIRにより、1730.8 cm⁻¹ (C=O) の特性吸収が観測された。

【0020】〔実施例5〕 第2世代(1-シクロヘキシロキシエチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 ml の反応容器に、アクリル酸(1-シクロヘキシロキシエチル) (0.88 mmol, 348.9 mg)、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer-DAB-Am-4 (0.10 mmol, 31.6 mg) をとり、ジクロロメタン 1 ml を加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率98%。¹H NMRにより2.35, 2.72 (m, 32H, -N-CH₂-CH₂-C=O) にピークの生成が、またIRにより、1725.0 cm⁻¹ (C=O) の特性吸収が観測された。

【0021】〔実施例6〕 第2世代(1-エトキシエチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 ml の反応容器に、アクリル酸(1-エトキシエチル) (1.76 mmol, 253.7 mg)、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer-DAB-Am-8 (0.10 mmol, 77.3 mg) をとり、ジクロロメタン 1 ml を加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率97%。¹H NMRにより2.39, 2.71 (m, 64H, -N-CH₂-CH₂-C=O) にピークの生成が、またIRにより、1730.8 cm⁻¹ (C=O) の特性吸収が観測された。

【0022】〔実施例7〕 第2世代(2-テトラヒドロピラニル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 mL の反応容器に、アクリル酸(2-テトラヒドロピラニル) (1.76 mmol, 274.8 mg)、ポリ(プロピレンイミン) dendrimer-DAB-Am-8 (0.10 mmol, 77.3 mg) をとり、ジクロロメタン 1 ml を加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率100%。¹H NMRにより2.43, 2.74 (m, 64H, -N-CH₂-CH₂-C=O) にピークの生成が、またIRにより、1731.7 cm⁻¹ (C=O) の特性吸収が観測された。

【0023】〔実施例8〕 第2世代(1-イソブチロキシエチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン) dendrimer の合成

20 mL の反応容器に、アクリル酸(1-イソブチロキシエチル) (1.76 mmol, 303.1 mg)、ポリ(プロピ

レンイミン)デンドリマーDAB-Am-8(0.10mmol, 77.3mg)をとり、ジクロロメタン1mlを加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率93%。¹H NMRにより2.39, 2.71(m, 64H, -N-CH₂CH₂-C=O)にピークの生成が、またIRにより、1730.8cm⁻¹(C=O)の特性吸収が観測された。

【0024】[実施例9] 第2世代(1-(t-ブトキシ)エチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン)デンドリマーの合成

20mLの反応容器に、アクリル酸(1-(t-ブトキシ)エチル)(1.76mmol, 303.1mg)、ポリ(プロピレンイミン)デンドリマーDAB-Am-8(0.10mmol, 77.3mg)をとり、ジクロロメタン1mlを加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率95%。¹H NMRにより2.33, 2.69(m, 64H, -N-CH₂CH₂-C=O)にピークの生成が、またIRにより、1724.0cm⁻¹(C=O)の特性吸収が観測された。

【0025】[実施例10] 第2世代(1-シクロヘ

*キシロキシエチル)エステル-ポリ(プロピレンイミン)デンドリマーの合成

20mLの反応容器に、アクリル酸(1-シクロヘキシロキシエチル)(1.76mmol, 348.9mg)、ポリ(プロピレンイミン)デンドリマーDAB-Am-8(0.10mmol, 77.3mg)をとり、ジクロロメタン1mlを加え、40℃で18時間攪拌した。室温まで冷却した後、この溶液を減圧下に除去することにより目的物を得た。収率100%。¹H NMRにより2.37, 2.71(m, 64H, -N-CH₂CH₂-C=O)にピークの生成が、またIRにより、1726.9cm⁻¹(C=O)の特性吸収が観測された。

【0026】

【発明の効果】本発明の(アルコキシメチル)デンドリマーは酸感受性分子であり、末端に導入された(アルコキシメチル)エステル誘導体の酸性条件下の反応によってエステル部分を分解し、カルボン酸官能基を生成する。デンドリマー構造の分子鎖の絡み合いが少ないため、エステルが分解された領域と、分解されていない領域との境界を明瞭に区別することができ、レジスト感光剤として用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉岡 昌宏
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB80 AB92 AB99
AC52 BB10 BJ20 BP10 BP20
BT12 BU32 BU42
4J043 PA02 PB11 PC076 PC116
QC02 QC28 RA02 SA08 SA09
SB01 TA06 TA31 TA72 TB01
UB011 YB19 YB21 YB24
ZA05 ZB22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.